

Zur Feldemission des Rhodiums und des Iridiums

von

DIETRICH STARK

1961

Zur Feldemission des
=====

Rhodiums und des Iridiums.
=====

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

München

-

vorgelegt

von

Dietrich Stark

aus

Rüsselsheim/Main



1. Berichterstatter : Prof. Dr. Walther Gerlach
 2. Berichterstatter : Prof. Dr. Alfred Faessler
- Tag der mündlichen Prüfung: 26.7. 1961

Inhalt

	Seite
Einleitung.	1
1. Feldemissionsmikroskopie.	2
1.1 Die Feldemission.	2
1.2 Das Feldelektronenmikroskop.	3
2. Das FE-Bild des Rhodiums und des Iridiums.	7
2.1 Einige Eigenschaften des Rhodiums und Iridiums.	7
2.2 Experimentelles.	8
2.3 Ergebnisse.	14
2.4 Deutungsversuch.	16
3. An Rh-Spitzen beobachtete Korngrenzenwanderungen.	26
3.1 Einführende Bemerkungen.	26
3.2 Ergebnisse.	26
3.3 Deutungsversuch.	28
4. Oberflächenwanderung des Rh auf arteigener Gitterunterlage.	30
4.1 Berechnung relativer Platzwechselenergien für einige Flächen des kub.-flächenzentrierten Gitters.	30
4.2 Die Oberflächenwanderung als Diffusionserscheinung.	35
4.3 Messung der Platzwechselenergien mit dem FEM.	36
4.4 Messergebnisse.	39
4.5 Diskussion der Messergebnisse.	40
5. Zusammenfassung.	42
Schlusswort.	43
Lebenslauf.	44

Digitized by the Internet Archive
in 2026

E i n l e i t u n g:

Die Feldemission der kub.-raumzentrierten Metalle, insbesondere die des Wolframs und Molybdäns ist weitaus häufiger und sorgfältiger untersucht worden als die der Metalle mit kub.-flächenzentrierter Gitterstruktur. Die Ursache für diese Bevorzugung ist hauptsächlich in den guten vakuumtechnischen Eigenschaften der raumzentrierten Metalle zu sehen: Der in der Regel sehr hohe Schmelzpunkt erlaubt einmal eine sorgfältige Entgasung dieser Materialien, zum anderen können an ihrer Oberfläche adsorbierte Fremdstoffe leicht durch Tempern bei hinreichend hoher Temperatur entfernt werden. Darüber hinaus lassen auch die relativ günstigen mechanischen Eigenschaften W und Mo als Spitzenmaterial besonders geeignet erscheinen.

Untersuchungen mit dem Feldelektronenmikroskop an kub.-flächenzentrierten Metallen müssen unter erheblich ungünstigeren Bedingungen durchgeführt werden: Einerseits macht bei relativ niedrigem Schmelzpunkt die Reinigung und Entgasung dieser Materialien u.U. recht erhebliche Schwierigkeiten, andererseits verbietet die in der Regel geringe mechanische Zugfestigkeit eine stärkere Belastung solcher Metallspitzen durch die hohen elektrischen Felder des Emissionsmikroskops.- Bei den bisher mit dem Feldelektronenmikroskop genauer untersuchten kub.-flächenzentrierten Metallen Nickel, Platin und Palladium treten wegen ihres niedrigen Schmelzpunktes die soeben erwähnten Schwierigkeiten in besonderem Masse auf. Es lag deshalb nahe, die bei erheblich höheren Temperaturen schmelzenden Platinmetalle Rhodium und Iridium auf ihre Eignung als Spitzenmaterial zu prüfen und bei positivem Befund genauere Beobachtungen und Messungen an ihnen vorzunehmen. Über diese Untersuchungen berichtet die vorliegende Arbeit.

1. Feldemissionsmikroskopie.

1.1 Die Feldemission.

Legt man an ein als Kathode geschaltetes Metall ein elektrisches Feld von einigen 10^7 V/cm an, so können unter dem Einfluss dieses Feldes Elektronen aus dem Metallinneren in den Aussenraum gelangen. Den auf diese Weise erzwungenen Elektronenaustritt bezeichnet man als kalte oder Feldemission (im Folgenden kurz FE genannt).

Wie FOWLER und NORDHEIM¹ ausgehend von den Vorstellungen der SOMMERFELDSchen Metallelektronentheorie zeigen konnten, beruht die FE im wesentlichen auf der Erscheinung

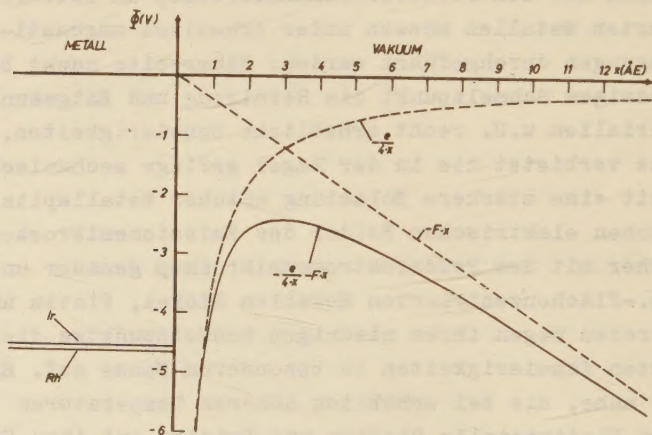


Abb.1: Potentialprofil vor einer idealisierten strukturlosen Metalloberfläche; Bildkraft- und zu äusserem Feld F gehörender Anteil gestrichelt gezeichnet.

1) FOWLER, R.H. und L.W. NORDHEIM: Proc. Roy. Soc. (Lond.) A119, 173 (1928); NORDHEIM, L.W.: Proc. Roy. Soc. (Lond.) A121, 626 (1928)

des quantenmechanischen Tunneleffektes, also (vgl. Abb. 1) auf der Fähigkeit der aus dem Metallinneren gegen die Oberfläche anlaufenden Elektronen, den abschliessenden Potentialwall mit einer von 0 verschiedenen Wahrscheinlichkeit zu durchlaufen. Unter der Annahme freier Elektronen im Metallinneren sowie unter der Voraussetzung einer strukturlosen ideal glatten Metalloberfläche wurde die Stromdichte der FE neuerdings noch einmal von GOOD und MÜLLER² berechnet. Sie geben in der Nähe des absoluten Nullpunktes

$$(1) \quad j(0) = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} \cdot F^2}{\Phi \cdot t(F, \Phi)} \cdot e^{-6,83 \cdot 10^7 \cdot \frac{\Phi^{3/2}}{F}} \cdot v(F, \Phi) \quad \text{A/cm}^2$$

und für Zimmertemperatur T_z

$$(2) \quad j(T_z) = 1,03 \cdot j(0)$$

an. Dabei bedeutet F die Feldstärke an der Metalloberfläche in V/cm und Φ die Austrittsarbeit der Metallelektronen in eV ; $t(F, \Phi)$ und $v(F, \Phi)$ sind zwei tabell. gegebene Funktionen, die eng mit der mathematischen Beschreibung des Durchgangs der Elektronen durch den Potentialwall zusammenhängen.

1.2 Das Feldelektronenmikroskop.

Mit Hilfe der FE kann man, wie MÜLLER³ gezeigt hat, eine stark vergrösserte Abbildung der emittierenden Fläche erhalten. Das von ihm entwickelte Feldelektronenmikroskop (im Folgenden kurz mit FEM bezeichnet) besteht im Prinzip (vgl. Abb. 2) aus einer hochevakuierten Glasröhre, in der eine feine, als Kathode geschaltete Metallspitze einem durch eine leitfähige Unterlage mit der Anode verbundenen Leuchtschirm gegenübersteht. Legt man zwischen Schirm und Spitze eine so hohe Spannung an, dass an der Spitzenober-

2) GOOD jr., R.H. und E.W. MÜLLER: Handb.d.Phys. Bd. XXI, p. 176 ff (1956)

3) MÜLLER, E.W.: Z.Phys. 102, 734 (1936); 106, 132 (1937)

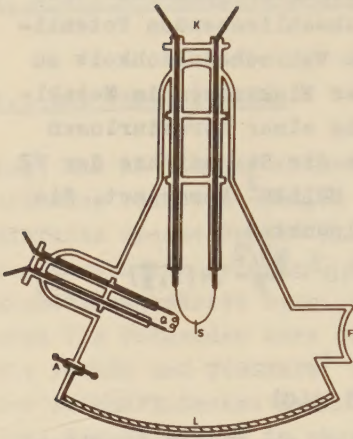


Abb.2: Feldelektronenmikroskop. K = Kathode; S = Metallspitze; Q = Aufdampfspirale; F = Pyrometrierfenster; L = Leuchtschirm; A = Anode. auf dem Schirm noch getrennt erscheinen, ist einerseits durch die zur Spitzenoberfläche tangentielle Geschwindigkeitskomponente der abbildenden Elektronen, andererseits durch deren endliche DE-BROGLIE-Wellenlänge bestimmt. Der Einfluss der tangentialen Geschwindigkeitskomponente in der Abbildung lässt sich leicht übersehen; dagegen ist eine exakte Berechnung der durch die Elektronenbeugung hervorgerufenen Bildunschärfe wegen des unmittelbar vor der emittierenden Oberfläche unbekannten Potentialverlaufs nicht möglich. Eine Abschätzung der Abhängigkeit des Auflösungsvermögens vom Spitzenradius r wurde u.a. von GOOD und MÜLLER² durchgeführt. Sie erhielten eine Beziehung, die in der Form

$$(4) \quad d = 1,395 \cdot \sqrt{b \cdot B^2 \cdot \frac{r}{\Phi} \cdot \left(1 + \frac{2}{b \cdot B} \sqrt{\frac{\Phi}{U}}\right)}$$

fläche die zur FE erforderliche Feldstärke von einigen 10^7 V/cm erreicht wird, so bildet sich die Verteilung der einsetzenden Elektronenemission auf dem Leuchtschirm in einer Vergrößerung ab, die etwa dem Verhältnis von Leuchtschirm- zu Spitzenradius entspricht:

$$(3) \quad v = \frac{R}{r}$$

Eine 500 000-fache Vergrößerung (Leuchtschirmradius $R = 5 \text{ cm}$, Spitzenradius $r = 10^{-5} \text{ cm}$) lässt sich praktisch leicht erreichen.

Das Auflösungsvermögen des FEM, definiert als der Minimalabstand d zweier Punkte auf der Spitze, deren Bilder

geschrieben werden kann. Nach dieser Gleichung ergibt sich d in AE, wenn man den Spitzenradius r in AE, das Austrittspotential Φ der Metallelektronen und die Betriebsspannung U des FEM in V einsetzt; b und β sind zwei dimensionslose Faktoren, welche die Form der Spitze sowie deren Lage gegenüber dem Leuchtschirm berücksichtigen. Für die gewöhnliche Ausführung des FEM ist $b \approx \frac{1}{5}$ und $\beta \approx \frac{3}{2}$; mit $r = 10^3 \text{ AE}$, $\Phi = 5 \text{ V}$ und $U = 3000 \text{ V}$ findet man angenähert $d = 30 \text{ AE}$.

Nach Gleichung (4) wird man, um ein hohes Auflösungsvermögen zu erzielen, einen möglichst kleinen Spitzenradius r anstreben. Diesem Bemühen stehen jedoch einige experimentelle Erfordernisse entgegen: In der Regel werden die im FEM benutzten Spitzen durch Ätzen oder elektrolytisches Polieren hergestellt. Dabei lassen sich zwar - geeignetes Spitzenmaterial vorausgesetzt - Krümmungsradien unterhalb 1000 AE erreichen, jedoch sind die so erhaltenen Spitzen in submikroskopischen Dimensionen derart vergratet und verkantet, dass sie im FEM nur eine ungeordnete, meist mehr oder weniger punktförmige und linienförmige Emissionsverteilung zeigen. Erst durch die beim Glühen der Spitzen im Vakuum des FEM einsetzende Oberflächenwanderung können diese Unregelmässigkeiten beseitigt werden. Dabei tritt aber zwangsläufig eine Verrundung der Spitzen ein. Die damit verbundene Zunahme des Krümmungsradius wird noch vergrößert durch ein anschliessend zwingend erforderliches wiederholtes Hochheizen der Spitzen bis kurz unter ihren Schmelzpunkt, um an ihrer Oberfläche adsorbierte Fremdatome zu entfernen, welche durch Änderung der effektiven Austrittsarbeit nach (1) die Emissionsverteilung stark beeinflussen. Nach Beendigung dieser thermischen Vorbehandlung sind die Spitzenradien in der Regel - insbesondere bei Spitzenmaterialien mit niedrigem Schmelzpunkt (2000°C) - auf einige 1000 AE angewachsen, so dass der oben angegebene Wert $d = 30 \text{ AE}$ für das Auflösungsvermögen ein Optimum darstellen dürfte.

Da sich die Spitzen im FEM nicht in einem absoluten Vakuum befinden, kann die Emissionsverteilung ihrer sauberen Oberflächen nur eine endliche Zeit lang auf dem Leuchtschirm be-

obachtet werden. Die vom Restgasdruck abhängige Zeit t , die vergeht, bis sich die Spitze mit einer Monoschicht des Restgases - sein Molekulargewicht sei M - bedeckt hat, lässt sich unter der Annahme, dass alle auf die saubere Metalloberfläche auftreffenden Restgasmolekeln auch adsorbiert werden - der Adsorptionsquerschnitt der einzelnen Partikel sei q - leicht abschätzen⁴:

$$(5) \quad t = 2,87 \cdot 10^{-23} \cdot \frac{\sqrt{M \cdot T}}{p \cdot q}$$

Nach dieser Gleichung ergibt sich die Bedeckungszeit t in sec, wenn man die Gastemperatur T in $^{\circ}\text{K}$, q in cm^2 und p in Torr einsetzt.

Nimmt man endlich noch an, dass die Adsorption der Fremdmolekeln vornehmlich in den Muldenlagen des Spitzenkristalls erfolgt, so kann man mit $M = 29$ und $T_z = 293^{\circ}\text{K}$ (Luft bei Zimmertemperatur) Gleichung (5) in der Form

$$(6) \quad t = \frac{10^{-6}}{p} \text{ sec}$$

schreiben, wenn p wieder in Torr eingesetzt wird. Demnach dauert es bei 10^{-6} Torr nur etwa 1 sec, bis sich die Spitze mit einer Monoschicht des Restgases bedeckt hat. Derselbe Zustand wird bei 10^{-8} Torr in etwa 1,5 min, bei 10^{-10} Torr aber erst in 3 h erreicht. Bedenkt man noch, dass selbst geringe Mengen adsorbierter Fremdstoffe die FE der sauberen Oberfläche ganz beträchtlich verändern, so wird man nur einen Bruchteil der nach (6) berechneten Zeit die Emission des von Adsorbaten hinreichend freien Spitzeneinkristalls beobachten können, bei 10^{-8} Torr erfahrungsgemäss etwa 20 - 30 sec. Da diese Zeit auch die untere Belichtungsgrenze für photographische Aufnahmen der FE-Bilder darstellt, ist die Erzeugung und Aufrechterhaltung eines guten Vakuums ($\leq 10^{-8}$ Torr) eine Grundvoraussetzung sauberer Emissionsmikroskopie.

4) z.B. MÜLLER-POUILLETs Lehrb. d. Phys. III, 2: "Theorie der Wärme" von K.HERZFELD, p.10 ff (1925)

2. Das FE-Bild des Rhodiums und des Iridiums.

2.1 Einige Eigenschaften des Rhodiums und Iridiums.

Rhodium (Rh) und Iridium (Ir) gehören zur Gruppe der Platinmetalle und besitzen beide ein kubisch-flächenzentriertes Gitter. Die Existenz einer weiteren Modifikation beim Rh, die früher von verschiedenen Seiten behauptet wurde⁵, wird neuerdings entschieden bestritten⁶.

Beide Metalle sind chemisch ausserordentlich widerstandsfähig und lassen sich mechanisch nur mässig gut bearbeiten; sie sind spröde; Rh lässt sich gerade noch, Ir dagegen nicht mehr ziehen. Drähte aus beiden Materialien werden durch Walzen hergestellt. Ausgeprägte Zieh- bzw. Walztexturen wie etwa beim Platin oder Palladium werden nicht beobachtet.

In der Tabelle I sind einige wichtige Eigenschaften beider Metalle, die im Folgenden von Bedeutung sind, zusammengestellt:

	Rh	Ir
Atomradius	1,34AE	1,35AE
Gittertyp	A ₁	A ₁
Gitterkonstante	3,80AE	3,83AE
Schmelzpunkt	1966°C	2454°C
Austrittsarbeit	4,65eV	4,57eV

Tabelle I

5) z.B. RAUB, E.: "Die Edelmetalle und ihre Legierungen", p.65 ff (Springer-Verl. Berlin 1940)

6) RAUB, E., BEESKOW, H. und D. MENZEL: Z. Metallk. 50, 428 (1959)

2.2 Experimentelles.

Die Herstellung der Rh- und Ir-Spitzen für das FEM kann nicht nach dem von NIEMECK und RUPPIN⁷ angegebenen Lamellenverfahren geschehen. Infolge der grossen chemischen Resistenz beider Metalle ist man zwar auf eine elektrolytische Methode angewiesen, jedoch sind selbst bei günstig gewähltem Elektrolyten die erforderlichen Stromdichten so hoch, dass die Flüssigkeitslamellen der oben erwähnten Anordnung in kurzer Zeit verdampfen und somit dieses Verfahren unbrauchbar wird. Brauchbare Rh-(Ir)-Spitzen mit Scheitelradien $< 10^{-4}$ cm lassen sich vielmehr relativ leicht dadurch herstellen, dass man einen Rh-(Ir)-Draht⁸ als Anode schaltet und durch Eintauchen in 7%(5%)Flusssäure bei 40V(35V) angelegter Spannung elektrolytisch anätzt und anschliessend elektropoliert. Wie bei dem erwähnten Lamellenverfahren entsteht auch nach dieser Methode die Spitze dadurch, dass der Rh-(Ir)-Draht an der Eintauchstelle unmittelbar unter der Oberfläche der umgebenden Flusssäure bevorzugt abgetragen wird, während die weiter in die Flüssigkeit eintauchenden Teile fast nur mit dem spezifisch schwereren, absinkenden verbrauchten Elektrolyten in Berührung kommen. Den entscheidenden Nachteil dieses Verfahrens gegenüber der Lamellenmethode kann man durch Geschicklichkeit nahezu ausgleichen: Man muss selbst den elektrolytischen Poliervorgang im richtigen Augenblick abbrechen, um ein anschliessend einsetzen des Abtragens der gebildeten Spitze zu verhindern. Da die auf diese Weise hergestellten Spitzen im FEM noch einer thermischen Behandlung zugänglich sein müssen, werden sie zweckmässig an einen elektrisch heizbaren u-förmigen Wolfram-Bügel angeschweisst, der die beiden Molybdän-Durchführungen des FE-Röhrenfusses verbindet. Der so vorbereitete Fuss wird dann in den mit einem Leuchtschirm versehenen Emissionskolben eingeblasen und dieser auf die gleiche Weise an einen Hochvakuum-Pumpstand angeschlossen.

7) NIEMECK, F.W. und D. RUPPIN: Z.ang.Phys. 6, 1 (1954)

8) Der verwendete Rh-(Ir)-Draht, $\phi = 0,12$ mm, wurde von der Firma W.C. HERAEUS, Platinschmelze, in Hanau geliefert.

Die Herstellung eines Vakuums $\leq 10^{-8}$ Torr erfordert einigen Aufwand. Die Abb.3 und 4 zeigen den Aufbau der verwendeten Apparatur: Ihr eigentliches Hochvakuumteil, bestehend aus der Emissionsröhre und dem Ionisationsmanometer

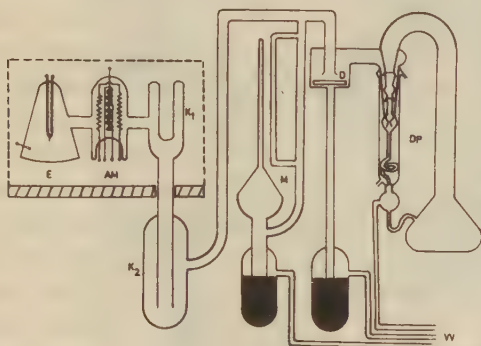


Abb.3: Hochvakuumanlage. E = Emissionsröhre; AM = ALPERT-Manometer; K_1 und K_2 = Kühlfallen; M = McLEOD; D = Deckelventil; DP = Diffusionspumpe; VV = Vorvakuum.

nach ALPERT⁹ ist über 2 Kühlfallen an eine dreistufige Hg-Dampfstrahl-Diffusionspumpe der Firma SCHOTT & GEN, Mainz (Endvakuum $\leq 10^{-6}$ Torr) angeschlossen und kann unter einem elektrischen Ofen ausgeheizt werden. Als Vorpumpe dient eine Ölpumpe der Firma LEYBOLD, Köln (Endvakuum $2 \cdot 10^{-3}$ Torr). Durch Schliessen des Deckelventils lassen sich Hoch- und Vorvakuumteil voneinander trennen, so dass einerseits bei plötzlichem Ausfall der Diffusionspumpe ein Vorvakuumdurchbruch verhindert werden kann, andererseits aber auch Undichtigkeiten im Bereich des FEM, die insbesondere beim Einblasen der Röhrenfüsse leicht zurückbleiben, durch Messung des Zulaufs mit dem angeschlossenen McLEOD oder mit dem Ionisationsmanometer festgestellt werden können.

9) ALPERT, D.: Journ. Appl. Phys. 24, 860 (1953)

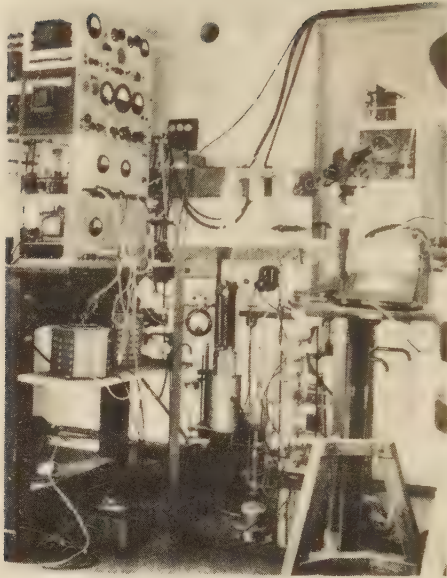


Abb.4: Hochvakuumanlage, Gesamtansicht.

Der Restgasdruck im FEM lässt sich nun bei laufender Diffusionspumpe zunächst auf 10^{-7} Torr und weniger dadurch senken, dass 1. der gesamte Hochvakuumteil der Anlage 8 bis 12 h bei 480 und anschliessend 420°C ausgeheizt wird, um die Glaswände von adsorbierten Gas- und Wasserschichten zu befreien, 2. die in Ionisationsmanometer bzw. Emissionsröhre enthaltenen Metallteile bis zur Weissglut bzw. auf möglichst hohe Temperatur erhitzt und damit sorgfältig entgast werden, 3. das Hg an den mit flüssiger Luft gefüllten Kühlfallen ausgefroren wird. Eine weitere Verbesserung des Vakuums ist schliesslich noch durch eine mehrstündige Ausnützung der Pumpwirkung des Ionisationsmanometers zu erreichen, wobei der Restgasdruck im Hochvakuumteil der Apparatur nochmals um eine Zehnerpotenz auf etwa 10^{-8} Torr und darunter sinkt.

Die Bestimmung des Restgasdruckes im FEM ist praktisch nur im Arbeitsbereich $\leq 10^{-8}$ Torr von Interesse und geschieht dort auf zweierlei Weise, nämlich 1. mit dem Ionisationsmanometer durch Messung des Jonen- und Elektronenstromes und Berechnung des Gasdruckes aus dem Verhältnis dieser beiden Ströme, 2. nach der bereits unter 1.2 angedeuteten Methode durch Messung derjenigen Zeit t , in der auf einer zur Kontrolle eingebauten W-Spitze, deren Bedeckungszustände ziemlich genau bekannt sind, eine Monoschicht des Restgases adsorbiert wird. Die nach beiden Methoden ermittelten Druckwerte stimmen gut überein.

Schliesslich sei noch von der elektronischen Ausrüstung der Apparatur das Manometer-Netzgerät sowie die verwendete Hochspannungsanlage erwähnt: Der zum ALPERT-Manometer gehörende zweistufige Verstärker (Schaltbild Abb.5) gestattet eine Jonenstrommessung bis 10^{-11} A, so dass, wenn man einen üblichen Elektronenstrom von 10^{-2} A voraussetzt, nach ALPERT⁹ noch Drucke von einigen 10^{-10} Torr messbar sind.- Die stufenweise

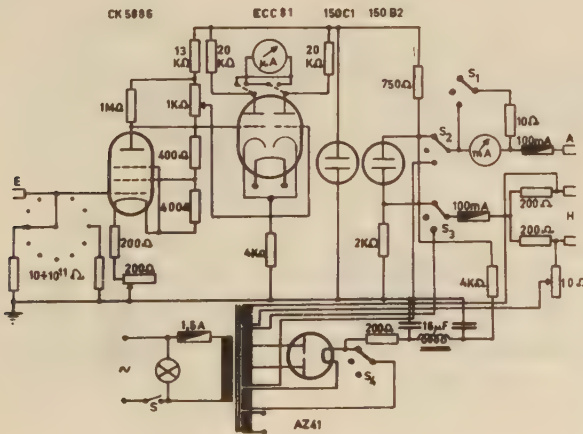


Abb.5: Schaltplan des zweistufigen Verstärkers zum ALPERT-Manometer.

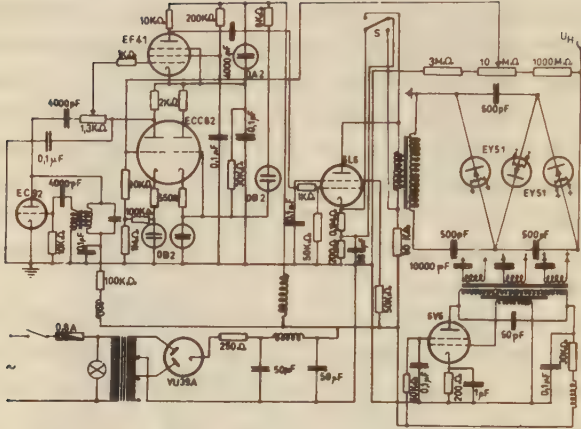


Abb.6: Schaltplan des Hochspannungsgenerators.

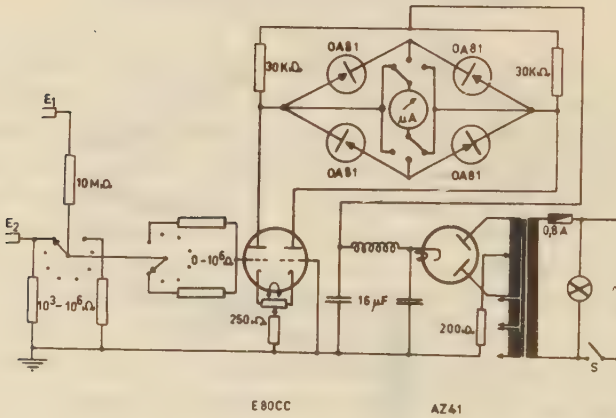


Abb.7: Schaltplan des Röhrenvoltmeters.

zwischen 800V und 25kV regelbare, auf 1% stabilisierte Hochspannungsanlage endlich ist im Prinzip (Schaltbild Abb.6) ein dreistufiger regelbarer 10kHz-Generator mit induktiv angekoppelter Hochspannungskaskade, deren Gesamtspannung über einen genau bekannten hochohmigen Spannungsteiler mit einem Röhrenvoltmeter (Schaltbild Abb.7) auf 2% genau gemessen werden kann.-

Durch wiederholtes vorsichtiges Hochheizen bis in unmittelbare Nähe ihres Schmelzpunktes lassen sich nun im Hochvakuum des FEM sowohl die Rh- als auch die Ir-Spitzen wenigstens in solchem Masse von Verunreinigungen befreien, dass Adsorbate im FE-Bild nicht mehr nachweisbar sind. Gleichzeitig verschwinden durch diese thermische Vorbehandlung die bereits unter 1.2 erwähnten submikroskopischen Unregelmässigkeiten der Spitze, deren vorderes Ende sich dabei zunehmend der Gestalt einer von Kristallflächen niederer Indizierung angeschnittenen Kugelkalotte nähert (Temperform). Der Radius r dieser Kugelkalotte, im Folgenden kurz als Scheitel- oder Krümmungsradius der Spitze bezeichnet, lässt sich nach einem von MÜLLER¹⁰ angegebenen und von DRECHSLER¹¹ verbesserten Verfahren ermitteln, indem man gerade diejenige Hochspannung U an die Anode der Emissionsröhre legt, für die der Gesamtemissionsstrom der sauberen Spitze $10^{-5}A$ beträgt. Dann ergibt sich ihr Scheitelradius aus der Beziehung:

$$(7) \quad r = \frac{0,15}{\Phi^2} \cdot U^{3/2}$$

in AE, wenn man U und das Austrittspotential Φ in V einsetzt; die erreichbare Genauigkeit beträgt dabei etwa 5%. Die im Folgenden angegebenen Krümmungsradien der untersuchten Spitzen sind durchweg nach Gleichung (7) berechnet.

10) MÜLLER, E.W.: Z.Phys.126, 642 (1949)

11) DRECHSLER, M. und E. HENKEL: Z.ang.Phys.6, 341 (1954)

2.3 Ergebnisse.

Die Abb.8 bis 10 zeigen FE-Bilder sauberer Rh-Spitzen. Sie lassen sich an Hand der stereographischen Projektionen der Abb.8a bis 10a leicht indizieren. So ist das dunkle Zentrum der 3-zähligen Symmetrie in Abb.8 das Bild einer

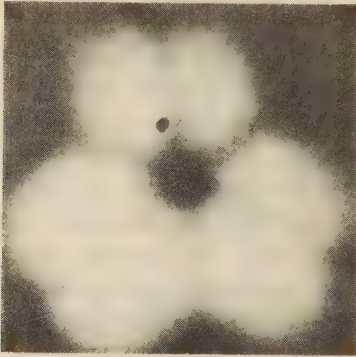


Abb.8: Emissionsverteilung des Rhodiums um (111).

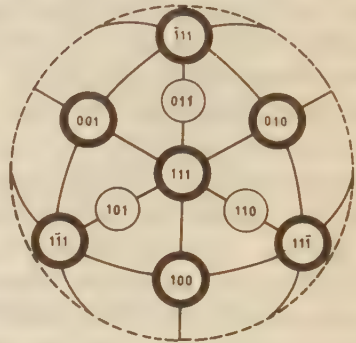


Abb.8a: Die (111)-Umgebung in stereograph. Projektion.

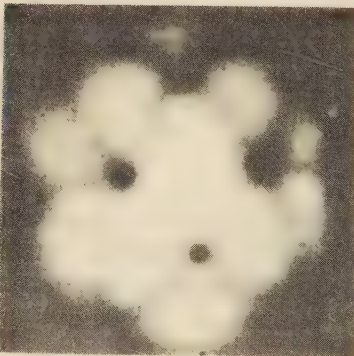


Abb.9: Emissionsverteilung des Rhodiums um (011).

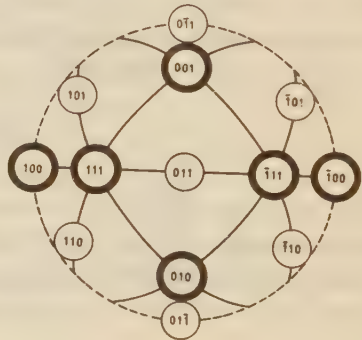


Abb.9a: Die (011)-Umgebung in stereograph. Projektion.

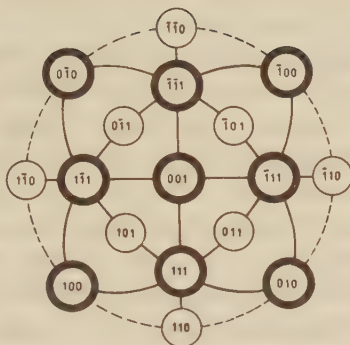
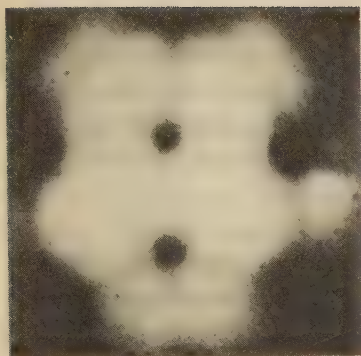


Abb.10: Emissionsverteilung des Rhodiums um (001). Oktaederfläche (111) des Spitzeneinkristalls, während die von der Bildmitte radial nach aussen führenden 6 Streifen verminderter Emission als Bilder der Zonenverbände [110] anzusehen sind. In Abb.9 liegt offenbar eine 2-zählige Symmetrie mit der (nicht besonders hervortretenden) Rhombendodekaederfläche (011) im Zentrum vor; links und rechts im

Abb.10a: Die (001)-Umgebung in stereograph. Projektion. Bild sind die Oktaederflächen (111), oben und unten die Würfelflächen (001) zu erkennen, verbunden durch die dunklen Streifen der Zonenverbände [110]. Abb. 10 schliesslich zeigt als Zentrum der 4-zähligen Symmetrie die Würfelfläche (001), umgeben von den 4 Oktaederflächen (111), während die Zonenverbände [110] wieder durch ihre verringerte Emission auffallen. Genauere Beobachtungen direkt am Leuchtschirm des FEM, die sich wegen der grossen Helligkeitsunterschiede in den

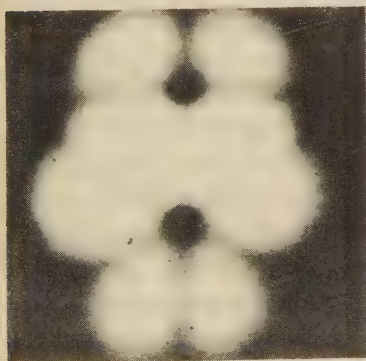


Abb.11: Emissionsvertlg. des Iridiums um (001) und (111).

FE-Bildern nicht photographisch wiedergeben lassen, ergeben übrigens noch, dass die lokale Elektronenemission der Rh-Spit-

zen in der Reihenfolge (111)-Fläche, (001)-Fläche, [110]-Zone,... zunimmt.

Die FE-Bilder des Ir unterscheiden sich nicht von denen des Rh. Die Abb.11 zeigt z.B. die Emissionsverteilung einer sauberen Ir-Spitze. Offenbar stimmt diese Aufnahme in allem Wesentlichen mit dem entsprechenden FE-Bild des Rh (Abb.10) überein.-

Zusammenfassend kann also festgestellt werden:

1. Die FE-Bilder des Rh und Ir sind gleich.
2. An der durch Tempern hergestellten Auflösungsform der Rh- bzw. Ir-Spitzen einkristalle erscheinen die Flächen (111) und (001) sowie die Zonenverbände [110] als Bereiche geringer, aber in dieser Reihenfolge zunehmender Emission.
3. Im Gegensatz zu Beobachtungen an anderen kubisch-flächenzentrierten Metallgittern¹² treten in den FE-Bildern des Rh und Ir weder die (135)-, noch (012)-, noch (011)-Flächen besonders hervor.

2.4 Deutungsversuch.

Die Auswertung der erhaltenen FE-Bilder des Rh und des Ir erfolgt nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten:

Was die Emissionsverteilung der sauberen Rh- und Ir-Spitzen betrifft, so ist die beobachtete Zunahme der Emission in der Reihenfolge (111)-Fläche, (001)-Fläche, [110]-Zone,... zu erwarten. Denn wenn es auch nicht möglich ist, die Abhängigkeit der Elektronenaustrittsarbeit Φ metallischer Oberflächen von deren kristallographischer Struktur exakt anzugeben, so steht doch zweifelsfrei fest¹³, dass Φ umso grössere Werte annimmt, je grösser die Packungsdichte δ der emittierenden Oberfläche ist, wobei unter δ die Anzahl der Gitterbausteine/Oberflächeneinheit verstanden wird. Für das kub.-flächenzentrierte Gitter nimmt δ und damit also auch Φ in der Reihenfolge (111)-Fläche, (001)-Fläche, (011)-Fläche,... ab; daher sollte nach (1) die Emission in derselben Reihenfolge zunehmen. Gerade das wird auch beobachtet.

12) siehe Tabelle IV.

13) SACHTLER, W.M.H.: Z. Elektrochem. 59, 119 (1955)

Schliesslich wird man noch auf Grund der $\Phi(\delta)$ -Abhängigkeit erwarten, dass die $[110]$ -Zone als dichtest gepackte Zone des kub.-flächenzentrierten Kristalls verglichen mit ihrer Umgebung weniger emittiert, was ebenfalls durch die erhaltenen FE-Bilder bestätigt wird.-

Das Auftreten gut ausgebildeter kristallographischer Flächen an der durch Tempern hergestellten Auflösungsform der Rh- und Ir-Spitzen ermöglicht eine Abschätzung der Reichweite der zwischenatomaren Bindekräfte beider Metalle. Diese Abschätzung erfolgt unter Heranziehung der von STRANSKI, KAISCHEW u.a.¹⁴ entwickelten Theorie des Kristallwachstums, deren Anwendung auf metallische Gitter sich trotz mancher grundsätzlicher Bedenken¹⁵ bewährt hat¹⁶:

Unter der vereinfachenden und für metallische Gitter nur annähernd gültigen Annahme, dass sich die Bindekräfte, die auf einen Baustein von seinen Nachbarn ausgeübt werden, additiv überlagern, lässt sich die gesamte Bindeenergie eines solchen Bausteines im Gitter nach der Gleichung

$$(8) \quad E = N_1 E_1 + N_2 E_2 + N_3 E_3 + \dots$$

abschätzen. N_1 bedeutet dabei die Anzahl seiner erstnächsten Nachbarn im Abstand r_1 , E_1 die Energie, mit der er an jeden dieser erstnächsten Nachbarn gebunden ist. Entsprechendes gilt für $N_2, E_2; N_3, E_3; \dots$

Den Einfluss weiter entfernter als 3.-nächster Nachbarn in der Energiesumme (8) zu berücksichtigen ist in der Regel überflüssig, weil die zwischenatomaren Bindekräfte bei den metallischen Kristallen sehr schnell mit der Entfernung abnehmen, so dass man schon durch die ersten drei Glieder der Summe (8) praktisch die gesamte Bindeenergie erfasst.

14) KNACKE, O. und I. N. STRANSKI: *Erg. ex. Naturw.* XXVI, p. 383 ff (1952)

15) EUCKEN, A.: *Lehrb. d. chem. Phys.* II, 2 p. 528 (1944)

16) siehe 10) und Abschnitt 4.1 dieser Arbeit.

Die Abb.12 zeigt nun einen idealen kub.-flächenzentrierten Kristall mit besonders hervorgehobenen Bausteinen in der Halbkristallage H, der Eckenlage E, der Kantenlage K und der Flächenlage F. Der Baustein in der Halbkristallage H repräsentiert das statistische Gleichgewicht des unendlich grossen Kristalls mit seiner Umgebung; denn im

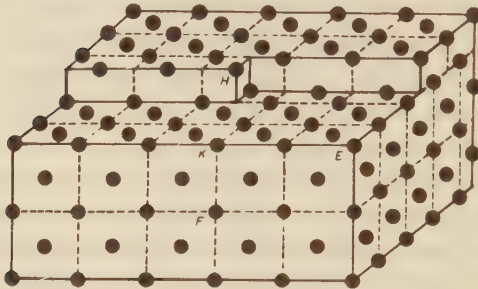


Abb.12: Idealisierter kub.-flächenzentrierter Kristall mit besonders hervorgehobenen Bausteinen in der Halbkristallage H, der Eckenlage E, der Kantenlage K und der Flächenlage F.

mit geringerer Bindeenergie als in der H-Lage sind - Gleichgewicht vorausgesetzt - im Zeitmittel häufiger unbesetzt als besetzt, alle Kristallagen mit grösserer Bindeenergie häufiger besetzt als unbesetzt. An der Gleichgewichtsform eines solchen Kristalls sind also nur solche Bausteine vorhanden, die wenigstens so fest wie der Baustein in der H-Lage gebunden sind, dessen Gesamtbindeenergie durch

$$(9) \quad E_H = \frac{E}{2} = \frac{N_1}{2} \cdot E_1 + \frac{N_2}{2} \cdot E_2 + \frac{N_3}{2} \cdot E_3 + \dots$$

gegeben ist.

In der Tabelle II sind die Gleichgewichtsformen einiger hier interessierender Gittertypen zusammengestellt. Ihre Berechnung erfolgte durch STRANSKI und KAISCHEW¹⁴ in der Weise,

Gleichgewichtszustand besteht dieselbe Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Baustein aus der H-Lage verdampft wie dafür, dass einer aus dem Dampf in dieser Lage eintrifft. Die statistisch definierte Stabilität der übrigen Oberflächenbausteine ist durch ihre unterschiedliche Bindeenergie bestimmt. Alle Kristallagen

dass jeweils ausgehend von einer möglichst einfachen Kristallform alle diejenigen Bausteine entfernt wurden, die schwächer als derjenige in der H-Lage gebunden waren:

Gittertyp	E_1 -Flächen	E_2 -Flächen	E_3 -Flächen
kub.-flächenz.	(111), (001)	(011)	(113), (012) (135)
kub.-raumzentr.	(011)	(001)	(112), (111)
hex.dicht.KPckg.	(0001), (10 $\bar{1}$ 1) (10 $\bar{1}$ 0)	(11 $\bar{2}$ 0), (10 $\bar{1}$ 2)	-

Tabelle II

Die Bezeichnung E_1 -Flächen soll dabei bedeuten, dass diese Flächen die Gleichgewichtsform begrenzen, wenn Bindekräfte allein zwischen 1.-nächsten Nachbarn wirksam sind, wenn also in (8) $E_1 = 0$ und $E_n = 0$ ist für $n \geq 2$. Die Gleichgewichtsform wird dagegen von E_1 - und E_2 -Flächen begrenzt, wenn Bindekräfte zwischen 1.- und 2.-nächsten Nachbarn angenommen werden müssen, wenn also in (8) E_1 und $E_2 = 0$, $E_n = 0$ ist für $n \geq 3$. Liegt auch noch ein Einfluss 3.-nächster Nachbarn vor, so treten ausserdem noch die E_3 -Flächen an der Gleichgewichtsform auf.

An Tabelle II ändert sich nichts, wenn man die Bedingung unendlich grosser Kristalldimensionen aufgibt und statt dessen einen endlichen Kristall im Gleichgewicht mit seiner Umgebung betrachtet - vorausgesetzt, die Abmessungen dieses endlichen Kristalls sind gross gegenüber der Reichweite der zwischenatomaren Wechselwirkungskräfte¹⁷. Lässt man allerdings auch noch die Voraussetzung des thermodynamischen Gleichgewichts fallen, so gilt die obige Zusammenstellung nicht mehr ohne wesentliche Einschränkungen. Immerhin kann man aber auch dann noch folgendes sagen: Die Kristallform, die sich einstellt, wenn die Kondensationswahrscheinlichkeit > Verdampfungswahrscheinlichkeit ist, wird flächenärmer als die Gleichgewichtsform sein; denn gewisse Ecken- und Kantenlagen, die an der Gleichgewichtsform unbesetzt sind,

17) STRANSKI, I.N. und R.SUHRMANN: Ann.Phys.VI,1,153 (1947)

werden im Falle erhöhter Kondensationswahrscheinlichkeit häufiger besetzt als unbesetzt, also stabilisiert sein. Entsprechend wird die sich unter der Bedingung Kondensationswahrscheinlichkeit $\ll$ Verdampfungswahrscheinlichkeit einstellende Kristallform mehr Flächen aufweisen als die Gleichgewichtsform.

Die Auflösungsform der Spitzeneinkristalle im FEM wird man als eine Kristallform ansehen, die unter der Bedingung verminderter Kondensationswahrscheinlichkeit entsteht. Einerseits sollte sie daher prinzipiell flächenreicher als die Gleichgewichtsform sein, so dass durch das FE-Bild unter Umständen eine zu grosse Reichweite der zwischenatomaren Bindekräfte vorgetäuscht werden könnte. Diese Möglichkeit entfällt jedoch für die vorliegenden Untersuchungen an Rh- und Ir-Spitzen deswegen, weil an ihnen nur E_1 -Flächen beobachtet werden und eine Wechselwirkung zwischen 1.-nächsten Nachbarn sicher vorhanden ist. Andererseits ist jedoch auch der Fall denkbar, dass an der Gleichgewichtsform vorhandene Flächen durch die unter verminderter Kondensationswahrscheinlichkeit entstehenden soweit abgebaut werden, dass sie im FE-Bild nicht mehr besonders hervortreten. Dadurch würde dann aus den FE-Aufnahmen die Reichweite der Kräfte zwischen den Gitterbausteinen zu kurz abgeschätzt. Da jedoch jeder experimentelle Hinweis auf diese Möglichkeit fehlt, wird man vom Standpunkt der Kristallwachstumstheorie aus den erhaltenen Emissionsbildern doch folgern, dass B i n d e k r ä f t e p r a k t i s c h a l l e i n z w i s c h e n d e n 1.-n ä c h s t e n N a c h b a r n d e s R h - u n d I r - G i t t e r s w i r k s a m s i n d.

Diese Beschränkung der Reichweite der zwischenatomaren Bindekräfte auf praktisch die Entfernung der unmittelbar benachbarten Bausteine scheint überhaupt für metallische Gitter typisch zu sein: Nach Tabelle III, in der die an mehreren Metallen mit verschiedener Gitterstruktur experimentell gefundenen Gleichgewichtsflächen zusammengestellt sind, wird diese Vermutung am kub.-flächenzentrierten Rh, Ir und Al, sowie am hexagonalen Cd, Mg und Zn direkt bestätigt. Am

Me- tall	E ₁ -Flächen	E ₂ -Fl.	E ₃ -Flächen	Beobachter
Pt	(111), (001)	(011)	(113), (012), (135)	KORB ¹⁸
Pd	(111), (001)	(011)	- - -	CASPARY ¹⁹
Pd	(111), (001)	-	- - -	Eig. Beob. ²⁰
Ni	(111), (001)	(011)	- - -	GOMER ²¹
Ni	(111), (001)	(011)	- - -	COOPER ²²
Rh	(111), (001)	-	- - -	
Ir	(111), (001)	-	- - -	Eig. Beob.
Al	(111), (001)	-	- - -	MAHL ²³
Cd	(0001), (10 $\bar{1}$ 1) (10 $\bar{1}$ 0)	- -	-	STRANSKI ²⁴
Zn	(0001), (10 $\bar{1}$ 1) (10 $\bar{1}$ 0)	- -	-	KAISCHEW ²⁵
Mg	(0001), (10 $\bar{1}$ 1) (10 $\bar{1}$ 0)	- -	-	STRAUMANIS ²⁶
W	(011)	(001)	(112) -	MÜLLER ²
Mo	(011)	(001)	(112) -	
Ta	(011)	(001)	(112) -	DRECHSLER ²⁷
V	(011)	(001)	(112) -	PANKOW ²⁸

Tabelle III

-
- 18) KORB, A.: Diss. TH Berlin 1953
- 19) CASPARY, E.K. und E. KRAUTZ: "4. Internationaler Kongress für Elektronenmikroskopie", Berlin, 10.-17. September 1958; "Verhandlungen" Band I, Phys.-Techn. Teil, S. 780f
- 20) STARK, D.: Phys. Verh. 113 (1958)
- 21) GOMER, R. I.: Journ. Chem. Phys. 21, 293 (1953)
- 22) COOPER, E.C. and E.W. MÜLLER: Rev. Sci. Instr. 29, 309 (1958)
- 23) MAHL, H. und I.N. STRANSKI: Z. phys. Chem. (B) 51, 319 (1942), (B) 52, 257 (1942)
- 24) STRANSKI, I.N.: Z. phys. Chem. (B) 38, 451 (1938); Ber. dtsch. Chem. Ges. (A) 17, 141 (1939)
- 25) KAISCHEW, R., KEREMIDTSCHIEW, L. und I.N. STRANSKI: Z. Metallk. 34, 201 (1942)
- 26) STRAUMANIS, M.: Z. phys. Chem. (B) 26, 246 (1934)
- 27) DRECHSLER, M. und R. VANSELOW: Z. Krist. 107, 161 (1956)
- 28) PANKOW, G.: Phys. Verh. 136 (1958)

kub.-flächenzentrierten Pt, Pd und Ni sowie am kub.-raumzentrierten W, Mo, Ta und V werden dagegen auch E_2 - und E_3 -Flächen beobachtet, die nicht erscheinen sollten. Wenn trotzdem die Vorstellung aufrecht erhalten wird, dass bei den metallischen Gittern die Bindekräfte zwischen den Bausteinen praktisch nicht wesentlich über die 1.-nächsten Nachbarn hinaus wirken, so aus folgenden Gründen:

Unterzieht man die am Anfang der Tabelle III zitierten Arbeiten von KORB, CASPARY, GOMER und COOPER einer kritischen Durchsicht, so wird man einmal anzweifeln, ob die von KORB am Pt beobachteten E_3 -Flächen (113), (012) und (135) auch an den von Adsorbaten hinreichend befreiten Pt-Spitzen auftreten. Dass die publizierten Aufnahmen keine sauberen Oberflächen dieses Metalls zeigen, wird selbst von dem Autor nicht bestritten. Zum anderen lassen sich aber auch die Rhombendodekaederflächen (011) weder am Pt noch am Pd noch am Ni mit Sicherheit nachweisen (vgl. die Abb.13 bis 16). Während

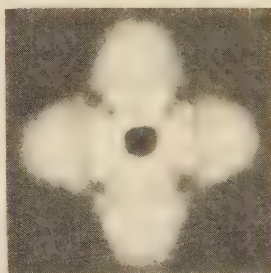


Abb.13 u. 13a:
Emissionsver-
teilg. des Pt
um (111) und
(001).



Abb.14 u. 14a:
Emissionsver-
teilg. des Pd
um (111) und
(001).



Abb.15: Emissionsver-
teilg. des Pd um (111).



Abb.16 u.16a:
Emissionsver-
teilg. des Ni
um (111) und
(001).

sie nämlich auf den veröffentlichten FE-Bildern des Pt und Pd überhaupt nicht erscheinen - auch im Bereich der (101)-Indizierung in Abb.14a ist keine Fläche zu erkennen! - wird man sich, was die FE-Aufnahmen des Ni betrifft, doch fragen, ob die verminderte Emission im (011)-Bereich dieser Spitzeneinkristalle nicht auf eine Fremdadsorption an diesen Stellen zurückzuführen ist; und zwar umso mehr, als 1. der Schmelzpunkt des Ni mit 1450°C doch sehr niedrig liegt und damit eine Säuberung der Spitzen von adsorbierten Verunreinigungen ausserordentlich schwierig sein dürfte, 2. die Rhombendodekaederflächen nicht regelmässig auf allen Aufnahmen erscheinen und 3. der (011)-Bereich der Rh- und Ir-Spitzen ebenfalls mit verminderter Intensität emittiert, wenn die Spitzenoberflächen nicht sorgfältigst von Adsorbaten befreit sind.⁹ Mit Sicherheit lässt sich also nur sagen, dass an allen untersuchten Metallen mit kub.-flächenzentrier-

tem Gitter die Oktaederflächen (111) und die Würfelflächen (001) auftreten, also die E_1 -Flächen dieses Gittertyps.- Aber auch die an den Metallen mit kub.-raumzentriertem Gitter erhaltenen Ergebnisse passen in den Rahmen der Vorstellung, dass bei den metallischen Gittern die zwischenatomaren Bindekräfte nicht wesentlich über die 1.-nächsten Nachbarn hinaus wirksam sind. Nach KNACKE und STRANSKI¹⁴ sind nämlich die an kub.-raumzentrierten Metallgittern beobachteten und mit (112) indizierten Bereiche nur Pseudoflächen, deren Erscheinen nicht auf den Einfluss 3.-nächster Nachbarn zurückzuführen ist. Damit muss man zwar für die Metalle mit kub.-raumzentriertem Gitter Bindekräfte zwischen 1.-nächsten und 2.-nächsten Nachbarn annehmen, um das Erscheinen der (011)- und (001)-Flächen erklären zu können; bildet man jedoch die Verhältnisse zwischen den Abständen der 1.-, 2.- und 3.-nächsten Nachbarn - vgl. Tabelle IV - so sieht man nun sofort, warum sich der Einfluss der 2.-nächsten Nachbarn allein bei den Metallen mit kub.-raumzentriertem Gitter noch

-
- 29) Beschreibt man - vgl. S. 31 - das Attraktionspotential zwischen zwei einzelnen Bausteinen des kub.-flächenzentrierten Gitters durch einen Ansatz der Form $-\text{const.}/r^k$, $k \approx 6$, so zeigt sich, dass der auf die 3.-nächsten Nachbarn entfallende Anteil der Gesamt-Bindeenergie $-N_3 \cdot \text{const.}/r_3^k = -4N_2 \cdot \text{const.}/(1,5 r_2)^k$ dem Betrage nach größer als der auf die 2.-nächsten Nachbarn entfallende Anteil $-N_2 \cdot \text{const.}/r_2^k$ ist, solange nur $k \leq 7$ ist. Das bedeutet aber doch, dass - so wie die Gleichgewichtsflächen ermittelt wurden - entweder E_2 - und E_3 -Flächen gleichzeitig oder keine von beiden an der Gleichgewichtsform des kub.-flächenzentrierten Gitters auftreten sollten, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen am Pd, Rh, Ir und Al, aber im Gegensatz zu den mit Ni-Spitzen erhaltenen Ergebnissen.

bemerkbar macht: Das Verhältnis r_2/r_1 liegt nirgends so nahe an 1 wie bei dem kub.-raumzentrierten Gitter; daher

Gittertyp	r_2/r_1	r_3/r_1
kub.-flächenzentr.	1,41	1,73
hex.dicht.K.-Pckg.	1,41	1,63
kub.-raumzentr.	1,15	1,63

Tabelle IV

sollte der Einfluss der 2.-nächsten Nachbarn bei ihm auch am grössten und - da $r_2/r_1 \approx 1$ ist - auch noch merklich sein.

3. An Rh-Spitzen beobachtete Korngrenzenwanderungen.

3.1 Einführende Bemerkungen.

Gelegentlich wird das vordere Ende einer elektrolytisch hergestellten Spitze nicht von einem einzigen Einkristall, sondern von zwei oder mehreren einkristallinen Bereichen verschiedener Orientierung gebildet, oder es kommt - allerdings selten - vor, dass der vordere Spitzeneinkristall beim Tempern durch Oberflächenwanderung so weit abgetragen wird, dass die ursprünglich im Inneren gelegene mehrkristalline Struktur an die Oberfläche gelangt. In beiden Fällen sind dann auf dem Leuchtschirm des FEM mehr oder weniger gut ausgebildete, durch Korngrenzen voneinander getrennte Bereiche verschiedener kristallographischer Orientierung zu sehen. Heizt man nun die Spitzen kurzzeitig auf höhere Temperatur, so können Korngrenzenverschiebungen, Kristallwachstumsvorgänge sowie die Bildung und Ausheilung verschiedenartiger Gitterfehler mit dem FEM beobachtet werden. Aus der Vielzahl dieser Erscheinungen sei hier eine durch Tempern erzwungene Korngrenzenwanderung herausgegriffen, die an einer Rh-Spitze genauer verfolgt wurde.

3.2 Ergebnisse.

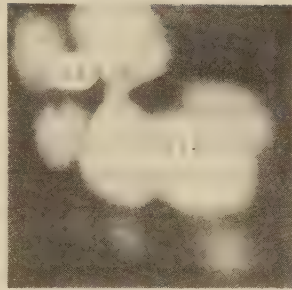
Abb.17a zeigt das FE-Bild einer durch Tempern entgasten einkristallinen Rh-Spitze: Zentrum der 3-zähligen Symmetrie ist die Oktaederfläche (111). Nach 2,5min Glühen bei etwa 1800°C ³⁰ wurde die als Abb.17b wiedergegebene Aufnahme von derselben Spitze gemacht: Im rechten mittleren und unteren Bildbereich ist noch ein Rest der Emissionsverteilung des

30) Betr. der Temperaturbestimmung der Spitzen siehe S.37

17a



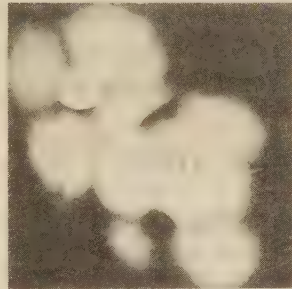
17b



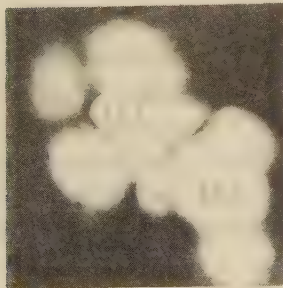
17c



17d



17e



17f

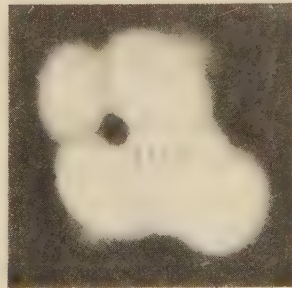
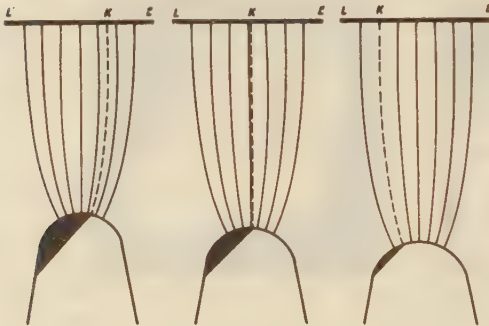


Abb. 17a bis 17f: Korngrenzenwanderung, an einer Rh-Spitze beobachtet. Für Abb. 17a wurde der Krümmungsradius der Spitze zu $r = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$ bestimmt. Für Abb. 17b bis 17f ergaben alle Messungen $r = 8,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$.

ursprünglich allein vorhandenen Kristalliten (I) zu sehen. Quer über seine (111)-Fläche verläuft aber jetzt von links unten nach rechts oben eine deutlich erkennbare Korngrenze, die den Übergang zu einem neu erscheinenden 4-zählig symmetrischen Einkristall (II) bildet, dessen Würfel Fläche (001) im linken oberen Bildbereich durch ihre stark verminderte Emission besonders hervortritt. Die Aufnahmen der Abb. 17c bis 17f schliesslich wurden nach je 2min Tempern der Spitze bei 1200°C gemacht: Es ist deutlich zu sehen, wie sich die Emissionsverteilung des Kristalliten (II) auf Kosten der des Einkristalls (I) ausbreitet, bis endlich das ganze Spitzenbild wieder eine einkristalline, jetzt allerdings 4-zählig symmetrische Struktur besitzt.

3.3 Deutungsversuch.

Die Verschiebung des Bildes einer Korngrenze auf dem Leuchtschirm des FEM kann nicht in jedem Fall einer echten Korngrenzenwanderung auf der Spitze zugeordnet werden: Abb. 13



zeigt links schematisch eine von 2 Kristalliten verschiedener Orientierung gebildete Spitze, die dem Leuchtschirm LL' gegenüber steht. Bei angelegtem elektrischen Feld wird das Bild der Korngrenze auf dem Schirm etwa bei K erscheinen. Heizt man nun, um eine echte Korngrenzen-

Abb. 18: Scheinbare Wanderung einer Korngrenze auf dem Leuchtschirm des FEM. wandern zu erzwingen, die Spitze auf hinreichend hohe Temperatur, so wird sie durch Oberflächenwanderung abgetragen. Dieser Effekt alleine führt aber schon - vgl. Abb. 18 mitte

und rechts - zu einer Verschiebung von K auf LL'. Die totale Verschiebung eines Korngrenzenbildes auf dem Leuchtschirm des FEM wird also im allgemeinen nicht nur von einer echten Korngrenzenwanderung auf der Spitze herrühren, sondern zum Teil auch auf die allein durch Oberflächenwanderung verursachte Veränderung der vorderen Spitze zurückzuführen sein. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird man die Aufnahmeserie 17a bis 17f etwa folgendermassen interpretieren: Abb.17a zeigt das Bild einer sauberen einkristallinen Rh-Spitze; ihr Krümmungsradius beträgt $6,8 \cdot 10^{-5}$ cm. Nach 2,5 min Tempern bei 1800°C ist offenbar, wie die starke Verrundung der Spitze zeigt, diese durch Oberflächenwanderung soweit abgetragen worden, dass nun ein ursprünglich im Inneren gelegener Kristallit neben dem schon anfangs vorhandenen an die Oberfläche gelangt ist.

Die Korngrenze zwischen diesen beiden Einkristallen hebt sich deutlich durch ihre veränderte Emission von ihrer Umgebung ab. Das ist verständlich, denn einmal wird sich die gestörte Gitterordnung zwischen den beiden Kristallen in der örtlichen Austrittsarbeit und damit auch in der örtlichen Emission bemerkbar machen; zum anderen werden während des Temperns Verunreinigungen aus dem Gitterinneren bevorzugt an der Korngrenze abgeschieden, wo sie sicher ebenfalls die Emission beeinflussen.

Was schliesslich die Verschiebung des Korngrenzenbildes in den Abb.17b bis 17f betrifft, so scheint es sich hier um eine echte Korngrenzenwanderung auf der Spitze zu handeln, also um ein echtes Wachsen des einen, 4-zählig symmetrischen Kristalliten auf Kosten des ursprünglich allein vorhandenen Einkristalls mit der 3-zähligen Symmetrie. Eine scheinbare Korngrenzenverschiebung auf dem Leuchtschirm des FEM, wie sie in Abb.18 angedeutet wurde, kann im vorliegenden Fall nämlich deswegen mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, weil sich - vgl. die Beschriftung zu Abb.17 - der Krümmungsradius der Spitze durch das wiederholte Tempern bei 1200°C praktisch nicht geändert hat.

4. Oberflächenwanderung des Rh auf arteigener Gitterunterlage.

4.1 Berechnung relativer Platzwechselenergien für einige Flächen des kub.-flächenzentrierten Gitters.

Die angenäherte Berechnung von Anlagerungs- und Platzwechselenergien gestaltet sich für metallische Gitter besonders einfach, wenn man voraussetzt: 1. dass es sich bei den Wechselwirkungskräften zwischen den Gitterbausteinen um nicht ab-sättigbare Zentralkräfte handelt, 2. dass zwischen zwei einzelnen Partikeln im Abstand r ein Attraktionspotential der Form $-\text{const.}/r^6$ besteht, 3. dass das Abstossungspotential nicht flächenspezifisch ist.

Diese Bedingungen werden bekanntlich von VAN DER WAALSchen Kristallen recht gut erfüllt; für Metalle gelten sie allerdings nur in mehr oder weniger guter Näherung; insbesondere die Annahme von Zentralkräften zwischen den einzelnen Gitterbausteinen lässt sich nicht stichhaltig begründen³¹. Wenn im Folgenden trotzdem Platzwechselenergien für das kub.-flächenzentrierte Rh-Gitter unter den oben formulierten Voraussetzungen berechnet werden, so einmal deswegen, weil analoge Überlegungen für das kub.-raumzentrierte Wolfram zu Ergebnissen führten, die durch das Experiment sehr gut bestätigt wurden³², zum anderen stellen die später zu besprechenden, am Rh gewonnenen Messwerte eine gewisse Rechtfertigung der jetzt zu entwickelnden Näherungsrechnung dar:

Wird an einem, der Einfachheit halber unendlich ausgedehnt zu denkenden Metallgitter ein arteigenes Atom aus der Umgebung angelagert, so lässt sich nach dem soeben Gesagten seine Gesamt-Bindeenergie in der Form

31) EUCKEN, A.: Lehrb. d. Chem. Phys. II, 2 p. 603 u. 604 (1944)

32) siehe 10) sowie DRECHSLER, M.: Z. Elektrochem. 58, 327 (1954)

$$(10) \quad E = \sum_{n=1}^{\infty} -\frac{C}{r_n^6} \cdot N_n + E_{\text{Abst.}} = -C \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n}{r_n^6} + E_{\text{Abst.}}$$

schreiben, wobei $C = \text{const}$ für $T = \text{const}$ ist. N_n bedeutet die Anzahl seiner n -nächsten Nachbarn im Abstand r_n , $E_{\text{Abst.}}$ das nicht flächenspezifische Abstossungspotential.

Infolge des starken Abfalls der Bindekräfte mit der Entfernung genügt es, die Summierung der Glieder der Reihe (10) nur bis zu einem bestimmten Abstand r_g wirklich auszuführen und den Einfluss aller weiter entfernten Bausteine pauschal abzuschätzen; man berücksichtigt also die Struktur der Gitterunterlage nur in unmittelbarer Umgebung der Anlagerungsstelle, nicht aber darüber hinaus, wo sie infolge des starken Abfalls der Attraktion keine Rolle mehr spielt:

$$(11) \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n}{r_n^6} \approx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n}{r_n^6} + \int_{r_{g+1}}^K \frac{N}{r^6} \cdot dK$$

Das Integral ist dabei über den gesamten Restkristall K zu erstrecken, dessen Teilchendichte, also die Anzahl der Bausteine pro Volumeinheit, gleich N sei. Führt man die Integration aus, so erhält man als gesamte Bindeenergie eines angelagerten Bausteines nach (10)

$$(12) \quad E = -C \sum_{n=1}^g \frac{N_n}{r_n^6} - C \cdot \frac{\pi}{2} \cdot \frac{N}{r_{g+1}^4} \cdot \mathfrak{S} + E_{\text{Abst.}}$$

$\mathfrak{S}$ bedeutet dabei den Abstand des Adatoms von der Gitterunterlage. Sind also neben den in der Regel an einem Kristallmodell leicht zu ermittelnden Grössen r_n , $N_{(n)}$ und $\mathfrak{S}$ auch C und $E_{\text{Abst.}}$ bekannt, so können nach Gl. (12) Anlagerungs- und damit auch Platzwechselenergien für die verschiedenen Kristallflächen aller möglichen Gittertypen berechnet werden. - Für das hier besonders interessierende kub.-flächenzentrierte Rh-Gitter muss man sich allerdings mit der Berechnung relativer E -Werte nach Gleichung (12) begnügen, weil sowohl C als auch $E_{\text{Abst.}}$ unbekannt sind. Immerhin wirkt sich dieser Umstand nicht weiter nachteilig aus, weil für die weitere

Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit angeschnittenen Fragen schon die Kenntnis relativer Platzwechselenergien ausreichend ist.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Lage des Ad-Atoms a.Krist.	N_1	r_1	N_2	r_2	N_3	r_3	r_{g+1}	$\mathfrak{S}$	$\frac{E_M}{E_S}$	$\frac{E}{E_S}$	$\frac{E}{E_M}$	$\frac{E}{E_S}$
(111)M	3	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	3	a	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{6}$	$\frac{a}{3}\sqrt{3}$	27,0	1,61	28,6	5,41
(111)S	2	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	2	$\frac{a}{2}\sqrt{3}$	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{5}$	$\frac{a}{4}\sqrt{6}$	20,7	2,46	23,2	
(001)M	4	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	1	a	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{6}$	$\frac{a}{2}$	33,0	1,39	34,4	12,3
(001)S	2	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	4	a	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{3+\sqrt{6}}$	$\frac{a}{4}\sqrt{6}$	20,0	2,07	22,1	
(011)M	5	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	2	a	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{6}$	$\frac{a}{4}\sqrt{2}$	42,0	0,98	43,0	18,7
(011)LS	2	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	2	$\frac{a}{2}\sqrt{2+\sqrt{2}}$	4	a	$a\sqrt{1+\frac{1}{2}\sqrt{2}}$	$\frac{a}{2}$	23,2	1,08	24,3	
(011)M	5	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	2	a	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{6}$	$\frac{a}{4}\sqrt{2}$	42,0	0,98	43,0	26,0
(011)QS	2	$\frac{a}{2}\sqrt{2}$	-	-	-	-	$\frac{a}{2}\sqrt{3+\sqrt{3}}$	$\frac{a}{4}\sqrt{6}$	16,0	1,03	17,0	

Tabelle V

In Tabelle V, Spalte 1, sind einige mögliche - stabile und instabile - Adsorptionszustände arteigener Atome an verschiedenen Flächen des kub.-flächenzentrierten Gitters (Gitterkonstante 3 a, Teilchendichte $N = 4/a^3$) zusammengestellt; dabei bedeutet (111)M die Muldenlage der Oktaederfläche, (111)S deren Sattellage usw. (vgl. die Abb.19 bis 21). Die Berechnung der zugehörigen Anlagerungs- und Platzwechselenergien E_M, E_S und $E = E_S - E_M$, die in den Spalten 10 bis 13 angegeben sind, erfolgte nach Gleichung (12) in der Weise, dass bis zu einem Abstand $r_g = a$ einzeln summiert und der Einfluss der übrigen Bausteine durch das von der Integration herrührende Glied berücksichtigt wurde³³. Die dazu erforderlichen Größen $N_1, r_1, \dots, r_{g+1}$ und $\mathfrak{S}$ sind in den Spalten 2 bis 9 der obigen Tabelle V zusammengestellt.

33) Die Wahl $r_g = 1,41 \cdot r_1 = \sqrt{2} \cdot r_1 = a$ dürfte sinnvoll sein, da ein erheblicher Einfluss weiter vom Ad-Atom entfernter Bausteine nach Abschnitt 2.4 nicht zu erwarten ist.

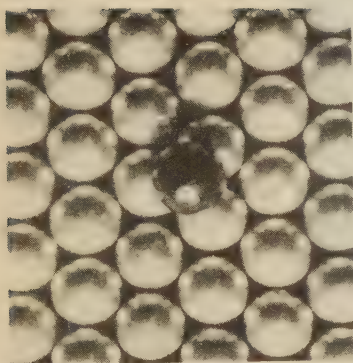


Abb.19a: Muldenlage der
(111)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.

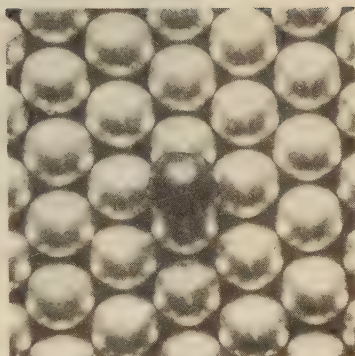


Abb.19b: Sattellage der
(111)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.



Abb.20a: Muldenlage der
(001)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.

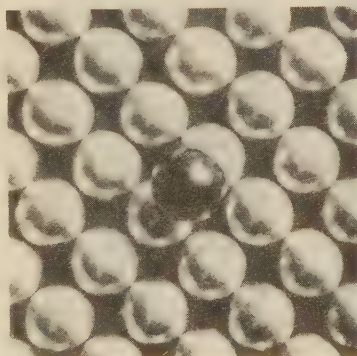


Abb.20b: Sattellage der
(001)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.

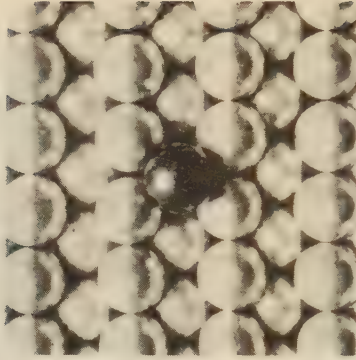


Abb.21a: Muldenlage der
(011)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.

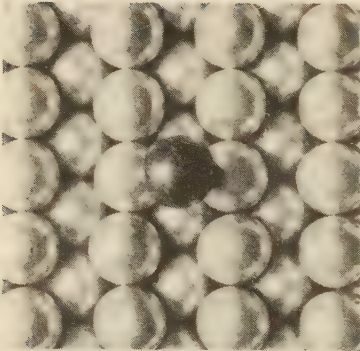


Abb.21b: Längssattellage der
(011)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.

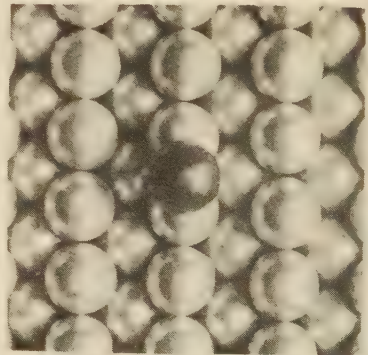


Abb.21c: Quersattellage der
(011)-Fläche des kub.-flä-
chenzentrierten Gitters.

Die Oberflächenwanderung angelagerter arteigener Bausteine wird nun auf den verschiedenen Kristallflächen hauptsächlich aus den Mulden- über die Sattellagen vor sich gehen, denn ein Platzwechsel aus einer Mulde unmittelbar über ein Netzebenenatom hinweg sollte wegen der dazu erforderlichen

relativ grossen Platzwechselenergie weitaus unwahrscheinlicher sein. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes wird man an Hand der in der Spalte 13 der Tabelle V angegebenen relativen Platzwechselenergien erwarten, dass eine merkliche Oberflächenwanderung zuerst auf der Oktaeder-, dann auf der Würfel- und schliesslich auf der Rhombendodekaederfläche einsetzt, wenn man einem von diesen Flächen begrenzten Kristall auf beliebigem Wege - z.B. thermisch - genügend Energie zuführt.

4.2 Die Oberflächenwanderung als Diffusionserscheinung.

Die Oberflächenwanderung auf den verschiedenen kristallographischen Flächen lässt sich als Diffusionsvorgang beschreiben. Man muss allerdings, wenn man an der Form des 1. FICKschen Gesetzes als allgemeiner Grundlage für die Beschreibung der Vorgänge festhalten will, mit einem in der Regel konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten D rechnen, der ausserdem stark von der Temperatur abhängt. Nach TAYLOR und LANGMUIR³⁴ besteht zwischen D und der mittleren Verweilzeit τ eines Ad-Atoms in einer Potentialmulde der Zusammenhang

$$(13) \quad D = \frac{d^2}{4\tau}$$

wobei d den gegenseitigen Abstand der Gitterbausteine der Unterlage bedeutet. Beschreibt man schliesslich die Temperaturabhängigkeit der Grösse τ durch einen BOLTZMANNschen e -Ansatz, so ergibt sich aus dem 1. FICKschen Gesetz die Beziehung

$$(14) \quad n(T) = n_0 \cdot e^{-(E_S - E_M)/kT}$$

welche das Verhältnis der abwandernden Teilchen zur Zeit t als Funktion der absoluten Temperatur angibt.

34) TAYLOR, J.B. und I. LANGMUIR: Phys. Rev. 44, 455 (1933)

$\ln n(T)$ gegen $1/T$ aufgetragen stellt eine Gerade mit dem Steigungsmass

$$(15) \quad \operatorname{tg} \alpha = - \frac{E_S - E_M}{k}$$

dar. Da es möglich ist, n als Funktion von T mit dem FEM für einige kristallographische Flächen zu messen, kann man nach (15) mit bekanntem $\operatorname{tg} \alpha$ die zugehörigen Platzwechselenergien $E_S - E_M$ ermitteln und mit den - allerdings relativen - theoretischen Werten der Tabelle V vergleichen.

4.3 Messung der Platzwechselenergien mit dem FEM.

Die Messung der Anregungsenergien $E_S - E_M$ mit dem FEM erfolgt nach einem von MÜLLER³² angegebenen Verfahren: Auf eine durch Tempern sorgfältig von fremden Adsorbaten befreite Rh-Spitze wird unter extrem guten Vakuumbedingungen - der Restgasdruck liegt während des ganzen Versuchs unterhalb $2 \cdot 10^{-9}$ Torr - von einer ebenfalls sorgfältig entgasten Drahtwendel arteigenes Material aufgedampft, welches sich selbst noch in geringen Mengen auf den dichtgepackten Flächen (111) und (001) des Spitzeneinkristalls durch Veränderung der lokalen Emission bemerkbar macht. Die während des Aufdampfens kalte oder schwach - auf etwa $600 - 650^\circ\text{C}$ - vorgeheizte Spitze wird anschliessend auf $800 - 1500^\circ\text{C}$ erhitzt und die Zeit t , welche die Kondensate benötigen, um von den einzelnen Flächen abzuwandern, als Funktion der Spitzentemperatur T gemessen. Innerhalb einer Messreihe wird durch genaues Einhalten der Stromstärke in der Drahtwendel und der Aufdampfzeit stets die gleiche Rh-Menge auf der Spitze kondensiert, so dass man erwarten darf, dass die reziproken Werte der gemessenen Diffusionszeiten t der Grösse n in Gleichung (14) proportional sind. $1/t$ gegen $1/T$ auf einfachem Logarithmenpapier aufgetragen sollte demnach eine Gerade mit der durch (15) beschriebenen Steigung ergeben, so dass damit eine Berechnung der Platzwechselenergien $E_S - E_M$ möglich wird.

Praktisch läuft die Bestimmung dieser Anregungsenergien also auf eine Temperatur- und Zeitmessung hinaus:

Die Spitzentemperatur wird mit einem Mikropyrometer etwa 0,3mm vom Spitzenscheitel entfernt am Spitzenschaft gemessen. Da der Temperaturabfall von der Messstelle bis zum vorderen Spitzenende infolge der relativ kleinen optischen Gesamtemission des Rh vernachlässigbar klein ist³⁵, darf praktisch die Scheiteltemperatur mit der gemessenen identifiziert werden, so dass eine Korrektur des Messwertes T, wie sie MÜLLER³² - insbesondere bei hohen Temperaturen - bei Messungen an Wolframspitzen vornimmt, für Rh-Spitzen überflüssig wird.

Bei der Messung der Diffusionszeiten ist zu beachten, dass das elektrische Feld die Oberflächenwanderung der Kondensate auf den einzelnen Flächen des Spitzeneinkristalls stark beeinflusst. Man muss also während des Temperns die Anodenspannung der Röhre abschalten und darf sich nur bei kalter Kathode davon überzeugen, in welchem Masse die Abwanderung des aufgedampften Materials bereits fortgeschritten ist. Nach einigen orientierenden Vorversuchen macht jedoch die

35) Nach MÜLLER³² stellt

$$T = \frac{S(T)}{\lambda(T)} \cdot \frac{O}{q} \cdot s$$

eine obere Grenze für den Temperaturabfall von der Messstelle zum Spitzenscheitel dar, wenn S(T) die von der Spitze pro Zeit- und Oberflächeneneinheit abgestrahlte Energie, $\lambda(T)$ das Wärmeleitvermögen des Spitzenmaterials, O die Spitzenoberfläche zwischen Messstelle und Scheitel, s den Abstand dieser beiden Punkte und q den Querschnitt des Spitzenkegels an der Messstelle bedeuten. Beträgt die Temperatur an der Messstelle 1000, 1350, 1700 bzw. 2000°K, so sollte der Temperaturabfall bis zum 0,3mm entfernten Spitzenscheitel beim Rh nicht grösser als 0,5 , 2 , 6 bzw. 12° sein. Diese Temperaturunterschiede liegen unterhalb der Messgenauigkeit des verwendeten Pyrometers (etwa 1%) und sind für die folgenden Untersuchungen belanglos.

Messung der Diffusionszeiten selbst bei feldfreier Spitze
keine grösseren Schwierigkeiten mehr.



Abb.22

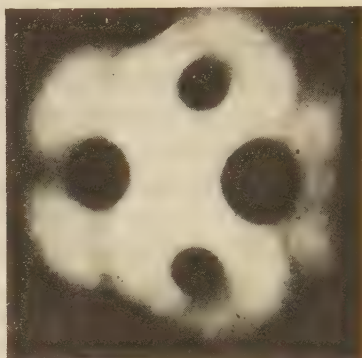


Abb.23



Abb.24

Abb.22 bis 24: Durch Aufdampfen grösserer Mengen
arteigenen Materials geht die normale Temperform
der Rh-Spitzen in eine flächenärmere Wachstumsform
über. Abb.22 zeigt die normale Temperform einer Rh-
Spitze. Abb.24 wurde aufgenommen, nachdem etwa die
doppelte Menge arteigener Substanz wie vor Aufnahme
der Abb.23 aufgedampft worden war.

Durch Aufdampfen grösserer Mengen arteigener Substanz auf die etwa $800 - 900^{\circ}\text{C}$ heisse Spitze kann man schliesslich noch erreichen, dass die normale Temperform des vorderen Spitzeneinkristalls in eine flächenärmere Wachstumsform übergeht. An dieser erscheinen - vgl. die Abb.22,23 und 24 - neben den (111)- und (001)- vorübergehend auch die Rhombendodekaederflächen (011), so dass es möglich wird, auch noch deren Platzwechselenergie zu messen.

4.4 Messergebnisse.

In Abb.25 ist in logarithmischem Massstab das Tausendfache der reziproken Abwanderungszeit t gegen das Zehntausendfache der zugehörigen reziproken Spitzentemperatur T für abwandernde arteigene Adsorbate auf den (111)-, (001)- und (011)-Flächen aufgetragen. Man sieht, dass die erwartete Li-

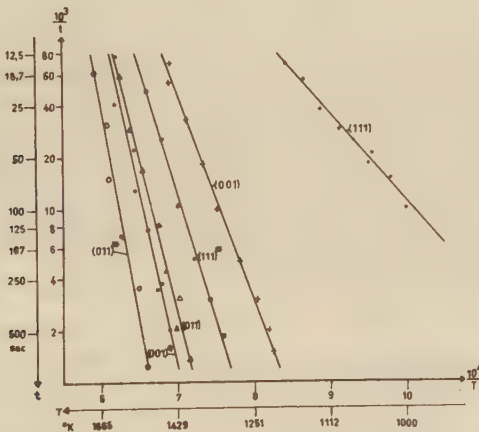


Abb.25: Die erwartete Linearität zwischen $\log 1/t$ und $1/T$ wird durch die Messungen gut bestätigt.

nearität zwischen $\log 1/t$ und $1/T$ durch die Messwerte recht gut bestätigt wird, so dass die Berechnung von Platzwechselenergien aus den Steigungsmassen der dargestellten Geraden sowie aus zusätzlichen Messungen an einigen weiteren Spitzen sinnvoll erscheint.

Nach Gleichung (15) ergeben sich, wenn arteigenes Material in grossen Mengen auf die gut ausgebildeten kristallographischen Flächen der Temper- bzw. Wachstumsform des vorderen Spitzeneinkristalls aufgedampft wird, folgende durch ein * gekennzeichnete, auf 1 Mol bezogene Aktivierungsenergien für die Oberflächenwanderung:

$$\Delta E(111)^* = 68100 \text{ cal/Mol} \quad ; \quad \Delta E(111) = 23800 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta E(001)^* = 92200 \text{ cal/Mol} \quad ; \quad \Delta E(001) = 55300 \text{ cal/Mol}$$

$$\Delta E(011)^* = 110200 \text{ cal/Mol} \quad ; \quad \Delta E(011) = 84800 \text{ cal/Mol}$$

Wird dagegen Rh nur in sehr geringen Mengen auf die Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekaederflächen aufgedampft, so berechnet man aus den Neigungen der ($\log 1/t$, $1/T$)-Geraden die in der obigen Zusammenstellung rechts angegebenen Platzwechselenergien.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass sich die etwa 10% betragende Genauigkeit der obigen ΔE -Messungen u.a. deswegen nicht wesentlich verbessern lässt, weil einmal die genaue Form des vorderen Spitzeneinkristalls nach dem zur Reinigung erforderlichen Tempern unbekannt ist und zum andern eine die Oberflächenwanderung verändernde Fremdadsorption auf den verschiedenen kristallographischen Flächen nicht vollständig verhindert werden kann.

4.5 Diskussion der Messergebnisse.

Vergleicht man die gemessenen Platzwechselenergien mit den in Abschnitt 4.1 berechneten relativen ΔE -Werten, so sieht man, dass sich die Aktivierungsenergien abwandernder grösserer Rh-Konglomerate - in Tabelle VI wieder mit einem * versehen - erheblich von den theoretischen Werten unterscheiden³⁶. Das ist zu erwarten, denn die berechneten rela-

36) Vgl. Spalte 13 d.Tab.V u. letzte Zeile d.Tab.VI

tiven Energien ΔE gelten nur für einzelne adsorbierte Atome, die sich frei auf arteigener Gitterunterlage bewegen können. Werden jedoch grössere Mengen Rh auf die Spitze aufgedampft, so behindern sich die Adsorbate gegenseitig sicher recht beträchtlich, wenn durch Tempern eine Oberflächenwanderung auf den verschiedenen kristallographischen Flächen des Spitzeneinkristalls erzwungen wird. Die unter diesen Umständen erforderlichen Aktivierungsenergien sollten erheblich grösser sein als die berechneten. Das wird durch die Messung bestätigt.

$\Delta E(111)^* : \Delta E(001)^* : \Delta E(011)^* = 68100 : 92200 : 110200 = 1 : 1,35 : 1,64$
$\Delta E(111) : \Delta E(001) : \Delta E(011) = 23800 : 55300 : 84800 = 1 : 2,33 : 3,57$
$\Delta E(111) : \Delta E(001) : \Delta E(011) = 5,41 : 12,3 : 18,7 = 1 : 2,27 : 3,45$

Tabelle VI

Die Übereinstimmung der gerechneten und gemessenen ΔE -Werte ist dagegen recht befriedigend, wenn nur geringe Mengen Rh auf die Spitze aufgedampft und thermisch zur Wanderung angeregt werden; vgl. die beiden letzten Zeilen der Tab. VI. Das bedeutet einmal, dass die oben erwähnte gegenseitige Behinderung der Adsorbate unter den jetzt gegebenen Bedingungen fehlt. Darüber hinaus bedeutet die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment aber vor allem, dass die für die Rechnungen in Abschnitt 4.1 gemachten Voraussetzungen im Rahmen der gegebenen Messgenauigkeit erfüllt sind, nämlich die additive Überlagerung der Bindekräfte zwischen den einzelnen Bausteinen des Rh-Gitters sowie die Möglichkeit, die Attraktion zwischen 2 Partikeln im Abstand r durch einen $-r^{-6}$ Potentialansatz zu beschreiben. Endlich deutet die geringe Abweichung zwischen gerechneten und gemessenen ΔE -Werten auch noch darauf hin, dass die beobachteten Flächen der Spitze atomar glatt sind und auch keine grösseren Fehler in der Anordnung ihrer Bausteine aufweisen, denn sowohl Stufen selbst monoatomarer Höhe als auch sonstige grössere Unregelmässigkeiten in der Oberflächenstruktur müssten sich durch erheblich grössere Aktivierungsenergien der abwandernden Adsorbate bemerkbar machen.

5. Zusammenfassung.

Untersuchungen mit dem FEM an den beiden kub.-flächenzentrierten Metallen Rh und Ir führten zu folgenden Ergebnissen:

1. Die FE-Bilder des Rh und Ir sind gleich.
2. Die Emissionsverteilung sauberer Einkristallspitzen dieser beiden Metalle ist verständlich, wenn man voraussetzt, dass die lokale Austrittsarbeit Φ der Metallelektronen von der lokalen Packungsdichte δ des Spitzeneinkristalls in der Weise abhängt, dass Φ dort seine grössten Werte annimmt, wo δ am grössten ist.
3. Das Erscheinen gut ausgebildeter (111)- und (001)-Flächen an der Temperform der Rh- und Ir-Spitzen gestattet eine Abschätzung der Reichweite der zwischenatomaren Bindekräfte in beiden Metallgittern: Vom Standpunkt der STRANSKIschen Kristallwachstumstheorie sollte die Attraktion zwischen den Gitterbausteinen nicht wesentlich über die 1.-nächsten Nachbarn hinaus gehen.
4. Diese Beschränkung der Reichweite der zwischenatomaren Bindekräfte auf praktisch die Entfernung unmittelbar benachbarter Bausteine scheint für alle Metalle typisch zu sein. Stärkere Abweichungen, wie sie allein beim kub.-raumzentrierten W, Mo, Ta und V beobachtet werden, können durch eine zweidimensionale Modifikationsänderung dieses Gitters sowie dadurch erklärt werden, dass sich die Abstände der 1.- und 2.-nächsten Nachbarn dieses Gittertyps nur wenig voneinander unterscheiden.
5. An einer mehrkristallinen Rh-Spitze konnte eine durch Tempern erzwungene Korngrenzenwanderung in ihren einzelnen Phasen photographiert werden.
6. Unter Anwendung der STRANSKIschen Theorie wurden Platzwechselenergien für verschiedene kristallographische Flächen eines kub.-flächenzentrierten Kristalls berechnet und mit gemessenen Aktivierungsenergien dieser Flächen verglichen. Im Rahmen der Messgenauigkeit erwies sich die Übereinstimmung als recht gut.

S c h l u s s w o r t .

Den Vorständen des I. Physikalischen Institutes der Universität München, den Herren Prof. Dr. W. G e r l a c h und Prof. Dr. A. F a e s s l e r danke ich für ihr förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

Die ersten erfolgversprechenden Untersuchungen wurden noch unter Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. O. B u h l (†) begonnen, dessen ich dankbar gedenke.

Herr R ö t z e r führte die notwendigen Glasbläserarbeiten mit grosser Sorgfalt und grossem Geschick aus.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung der Mittel zum Bau verschiedener Messgeräte gedankt.

L e b e n s l a u f.

Am 16.9.1930 wurde ich, Dietrich S t a r k , als Sohn des Obermeisters Karl S t a r k und seiner Ehefrau Hedwig, geb. D i e t r i c h , in Leverkusen geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in Leverkusen-Schlebusch und Bürbach/Kr.Siegen sowie der ersten vier Klassen des Gymnasiums in Siegen und Mainz trat ich 1946 in das Realgymnasium in Rüsselsheim/Main ein, an dem ich 1951 das Abitur ablegte. Im selben Jahr begann ich an der Universität München mit dem Studium der Physik, legte 1955 die Diplom-Vorprüfung für Studierende der Physik ab und beschäftigte mich ab 1956 mit einer experimentellen Arbeit, die ich im Frühjahr 1961 als Dissertation beendete.

